

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10209048 A**

(43) Date of publication of application: **07.08.98**

(51) Int. Cl.  
**H01L 21/203**  
**C23C 14/28**  
**H01L 31/04**

(21) Application number: **09006591**

(22) Date of filing: **17.01.97**

(71) Applicant: **TOYOTA MOTOR CORP**

(72) Inventor:  
**NAKAMURA NAOKI**  
**HASEGAWA HIROSHI**  
**HANABUSA MITSUGI**

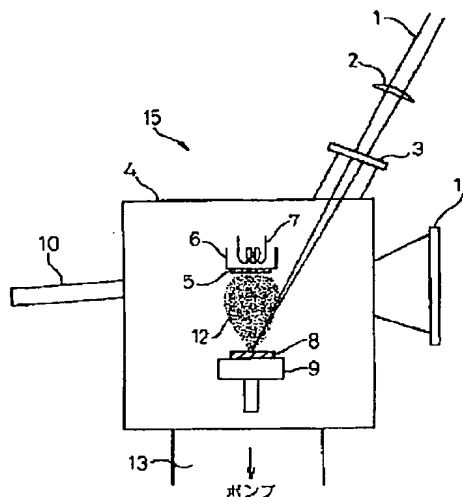
(54) **METHOD FOR FORMING SEMICONDUCTOR THIN FILM**

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To form a shallow semiconductor thin film constituting the doped layer of high density, which is adapted to the solar battery of high efficiency, by irradiating a semiconductor target and a target containing dopant with laser beams.

**SOLUTION:** In a target 8, the Si target and the target containing P are arranged. The target containing P, which is generated by  $P_3N_5$ ,  $P_2AN_3$ , PN and P single body, is used for the target as the supply source of P being n- dopant. When the Si target and the target containing P are irradiated with laser beams 1, Si and P are discharged from the respective targets as ions and they reach a substrate 5 while a plume 12 is formed. Then, they are deposited on the substrate 5 and the thin film is formed. Namely, the Si film is formed on the substrate 5 and P is doped. Thus, the Si thin film which is P-doped in high density is formed.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-209048

(43) 公開日 平成10年(1998) 8月7日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

H 0 1 L 21/203

H 0 1 L 21/203

S

C 2 3 C 14/28

C 2 3 C 14/28

H 0 1 L 31/04

H 0 1 L 31/04

X

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平9-6591

(22) 出願日 平成9年(1997) 1月17日

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 中村 直樹

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72) 発明者 長谷川 弘

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72) 発明者 英 貢

愛知県豊橋市弥生町西豊和10-2-603

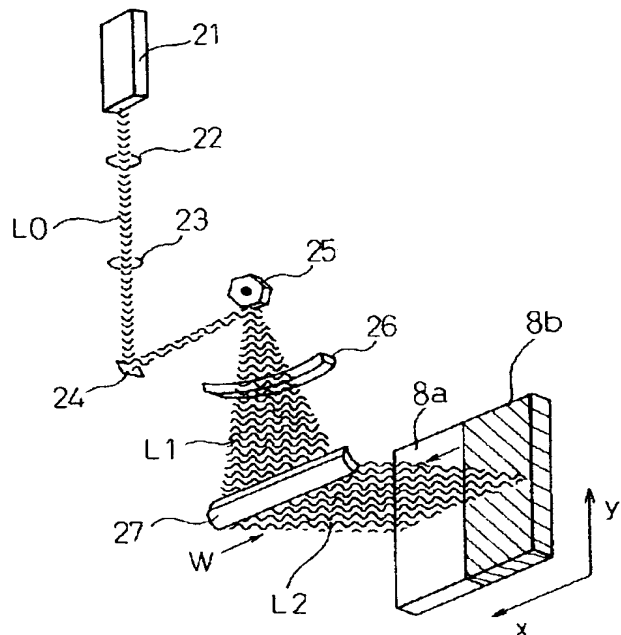
(74) 代理人 弁理士 石田 敬 (外3名)

(54) 【発明の名称】 半導体薄膜の形成方法

(57) 【要約】

【課題】 従来の技術では得られなかった、高効率の太陽電池に適した浅くて高濃度のドーパ層を構成する半導体薄膜を形成する。

【解決手段】 真空チャンバ内で、ターゲットにレーザービームを照射し、この照射によるターゲットからの放出物を基板上に堆積させるレーザーアブレーション法による半導体薄膜の形成方法において、半導体ターゲットおよびドーパント含有ターゲットにレーザービームを照射することにより、基板上に、ドーパされた半導体薄膜を形成する。



#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 真空チャンバ内で、ターゲットにレーザービームを照射し、この照射によるターゲットからの放出物を基板上に堆積させるレーザーアブレーション法による半導体薄膜の形成方法において、半導体ターゲットおよびドーパント含有ターゲットにレーザービームを照射することにより、基板上に、ドーブされた半導体薄膜を形成することを特徴とする半導体薄膜の形成方法。

【請求項2】 前記半導体ターゲットおよび前記ドーパント含有ターゲットへのレーザービーム照射を交互または同時に行うことを特徴とする請求項1に記載の半導体薄膜の形成方法。

【請求項3】 前記ドーパントがn型ドーパントまたはp型ドーパントであることを特徴とする請求項1または2に記載の半導体薄膜の形成方法。

【請求項4】 前記各ターゲットへの照射時間を制御することにより薄膜組成を任意に変化させることを特徴とする請求項1から3までのいずれか1項に記載の半導体薄膜の形成方法。

【請求項5】 前記各ターゲットへの照射時間を制御するために、前記各ターゲットとレーザービームとを相対的に移動させることを特徴とする請求項4記載の半導体薄膜の形成方法。

【請求項6】 請求項1から6までのいずれか1項に記載の方法により形成された半導体薄膜を用いたことを特徴とする太陽電池。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、レーザーアブレーション法による半導体薄膜の形成方法に関し、特に高効率の太陽電池のpn接合等に適した浅くて高濃度のドーブ層を構成する半導体薄膜の形成方法に関する。

##### 【0002】

【従来の技術】従来のシリコン太陽電池におけるpn接合の形成は、リン(P)の拡散によるn層の形成か、硼素(B)の拡散によるp層の形成により行うのが一般的であった。また、薄膜半導体においては、プラズマCVD法によるp層・n層の形成が一般的である。いずれも、化学反応によるドーピング法であるため、高効率太陽電池に要求される浅くて高濃度のp層・n層を形成することはできなかった。

【0003】一方、レーザーアブレーション法による良質のシリコン薄膜製造技術は、低コスト・高効率の薄膜型太陽電池や薄膜トランジスタ(TFT)等の電子・光デバイスの実用化技術として期待されている。また、ダイヤモンド状カーボン(DLC:diamond-like carbon)薄膜、高温超電導薄膜、強誘電体薄膜の成膜技術としても活発に研究が行われている。

半導体薄膜の形成においては、ドーピングの手段としてp型シリコンやn型シリコンのターゲットを用いる方法がある。p型シリコンやn型シリコンは、シリコン結晶の製造時に硼素あるいはリンを含有させたものであり、シリコン結晶を正常に成長させるためには、これら不純物を多量に含有させることはできず、結局これをターゲットに用いたのでは高濃度にドーブした薄膜半導体を形成することができない。

【0005】また、特開平6-248439号公報には、高濃度のp型不純物をII-VI族化合物半導体にドーブするために、パルスノズルからの励起窒素ガスの基板への照射と、II-VI族化合物半導体の構成元素から成るターゲットへのパルスレーザー照射とを交互に行う技術が開示されている。この方法は物理的ドーピングではあるが、この半導体形成に用いているイオンビームではリンや硼素の照射はできない。

【0006】このように、従来の技術では、高効率の太陽電池を実現するために必要な浅くて高濃度のドーブ層を形成することができなかった。

##### 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来の技術では得られなかった、高効率の太陽電池に適した浅くて高濃度のドーブ層を構成する半導体薄膜を形成する方法を提供することを目的とする。

##### 【0008】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、本発明の半導体薄膜の形成方法は、真空チャンバ内で、ターゲットにレーザービームを照射し、この照射によるターゲットからの放出物を基板上に堆積させるレーザーアブレーション法による半導体薄膜の形成方法において、半導体ターゲットおよびドーパント含有ターゲットにレーザービームを照射することにより、基板上に、ドーブされた半導体薄膜を形成することを特徴とする。

【0009】レーザーアブレーション法は、真空チャンバ内でターゲットから放出された原子、分子、イオンのみを成膜材料とするため、不純物の極めて少ない高純度の薄膜が得られると共に、ターゲット組成がそのまま薄膜組成に反映されるという特徴がある。したがって、半導体ターゲットおよびドーパント含有ターゲットにレーザービームを照射する本発明の方法によれば、各ターゲットへの照射の時期や時間を変えることで任意の組成の半導体薄膜を形成することができるので、高効率太陽電池に要求される浅くて高濃度のドーブ層を容易に形成することができる。

##### 【0010】

【発明の実施の形態】本発明により成膜する半導体は、シリコン等の単体から成る半導体であってもよいし、複数元素から成る化合物半導体であってもよい。半導体タ

半導体薄膜を形成する場合には、それと同じ元素単体から成る単体ターゲットを用いる。

【0011】III-V族化合物等の化合物半導体薄膜を形成する場合には、(1)形成する薄膜と同じ組成の化合物から成る化合物ターゲット、(2)形成する薄膜の組成に対応する混合比率の混合物からなる混合物ターゲット、または(3)形成する薄膜の各構成成分をそれぞれ含む複数の半導体成分含有ターゲットを用いる。ドーパント含有ターゲットとしては、ドーパント元素から成るターゲット、あるいはドーパント元素を含む化合物から成るターゲットを用いることができる。化合物から成るターゲットとしては、ドーパント元素と、成膜対象である半導体と同一組成の成分および／またはレーザーアブレーション処理中にガス化して除去し得る成分とから成る材質のターゲットを用いることができる。ドーパントは、成膜対象の半導体に対してn型のドーパ層を形成するn型ドーパントであってもよいし、p型のドーパ層を形成するp型ドーパントであってもよい。

【0012】半導体ターゲットおよびドーパント含有ターゲットへのレーザービーム照射は、必要なドーパント濃度およびその膜厚方向分布に応じて交互に行ってもよいし、同時に行ってもよい。もちろん、レーザーアブレーション処理期間全体の中で、ある期間は交互照射を行い、別の期間は同時照射を行うこともできる。同様に、化合物半導体薄膜を形成するために、半導体ターゲットとして複数の半導体成分含有ターゲットを用いる場合は、望みの化合物組成に応じて各半導体成分含有ターゲットに交互または同時にレーザービーム照射を行うことができる。

【0013】いずれの場合にも、各ターゲットへの照射時間を制御することによりドーパ濃度を含めて薄膜組成を任意に変化させることができる。すなわち、膜厚全体について任意のドーパ濃度および任意の基本組成を得ることができるし、膜厚方向に沿って任意にドーパ濃度および基本組成を変化させることができる。各ターゲットへの照射時間の制御は、各ターゲットとレーザービームとを相対的に移動させることによって行うことができる。

【0014】本発明の方法により形成した半導体薄膜を太陽電池に用いることにより、従来得られなかった高い発電効率が達成される。

【0015】

【実施例】以下に、添付図面を参照して、実施例により本発明を更に詳細に説明する。

【実施例1】本発明により高濃度にドーパされた半導体薄膜を形成するためのレーザーアブレーション成膜装置の基本構成を図1に示す。

【0016】図1において、レーザーアブレーション成膜装置15は、真空チャンバ4内に、基板5を保持する

ホルダー9が設けられている。基板5は基板ホルダー6に内蔵されたヒーター7により所定の温度に保持される。基板5としては、半導体デバイス作製用のシリコンウェハと、合成石英基板を用いた。真空チャンバ4は、下部に開口した排気ポート13を介して真空ポンプにより排気される。

【0017】真空チャンバ4の外部に設けたレーザー発生装置(図示せず)からのパルスレーザービーム1を、レンズ系2を介しレーザービーム導入ポート3から真空チャンバ4内に導入する。レーザービーム照射によるターゲット8からの放出物は、基板5とターゲット8との間に炎形の領域すなわちブルーム12として観察される。形成中および形成後の薄膜の組成は、一組のRHEED(反射高エネルギー電子回折)装置10、11により分析する。

【0018】例えばPドーパn型Si薄膜を形成する場合を以下に説明する。レーザービーム1としては、波長193nmのArFエキシマレーザービームと、波長248nmのKrFエキシマレーザービームを用い、照射エネルギーは15~80mJ/パルスとする。ターゲット8は、図2に示したようにSiターゲット8aとP含有ターゲット8bを並置した構成である。n型ドーパントであるPの供給源としてのP含有ターゲット8bは、例えばP<sub>3</sub>N<sub>5</sub>、P<sub>2</sub>N<sub>3</sub>、PN、P単体等で作製したものをを用いる。Siターゲット8aおよびP含有ターゲット8bがレーザービーム1で照射されると、各ターゲット8aおよび8bからはそれぞれSiおよびPが原子あるいはイオンとして放出され、ブルーム12を形成しながら基板5に到達し、基板5上に堆積して薄膜を形成する。すなわち、基板5上ではSi膜が形成されつつPがドーパされるので、高濃度にPドーパされたSi薄膜が形成される。

【0019】P含有ターゲット8bとして上記のP<sub>3</sub>N<sub>5</sub>、P<sub>2</sub>N<sub>3</sub>、PNを用いた場合、P-N結合はレーザーの高いエネルギーにより切断され、NはN<sub>2</sub>分子(窒素ガス)となって除去されるので、形成される薄膜中に取り込まれることがない。形成されるPドーパn型Si薄膜のドーパ濃度およびドーパ深さは、Siターゲット8aとP含有ターゲット8bへのレーザービーム照射の時間および時期を変えることにより任意に変えることができるので、用途に応じて最適なドーパ濃度およびドーパ深さを容易に得ることができる。

【0020】図2に、各ターゲットへのレーザービーム照射の時間および時期を制御するための光学系の一例を示す。レーザー光発生源21から放射されたレーザー光L0は、コリメータレンズ22とシリンドリカルレンズ23を通り、反射ミラー24によりポリゴンミラー25に導かれる。ポリゴンミラー25の回転により放射状にスキャンされたレーザー光L1は、fθレンズ26を通

Wのレーザー光L2としてターゲット8aおよび8bに照射される。レーザー光L2はポリゴンミラー25によりX方向にスキャンされ、2個のターゲット8aおよび8bの両方に照射される。実際には、レーザー光L2は2個のターゲットを交互に照射している。レーザー光L2は、更にシリンドリカルレンズ27の回転によりY方向にもスキャンされ、ターゲット表面の広い範囲を有効に用いるようになっている。

【0021】図2の光学系において、ポリゴンミラー25の回転を制御することにより、X方向のスキャン範囲の大きさおよび位置を変え、ターゲット8aおよび8bへのレーザー照射の時間および時期を変え、それにより基板5上へのSiとPの堆積レートを変え、Si薄膜中へのPドーピングの濃度および深さを変える。例えばドーピング濃度を増加させるには、Siターゲット8aに対するP含有ターゲット8bの照射時間の比率を増加させ、Siに対するPの堆積レートの比率を増加させる。ポリゴンミラー25およびシリンドリカルレンズ27の回転は、望みのドーピング濃度およびドーピング深さが得られるようにコンピュータによりプログラム制御することができる。

【0022】従来の拡散によるPドーピングでは、ドーピング深さ（拡散深さ）が0.2~1μm、ドーピング濃度（拡散濃度）0.02~0.2%程度が限度であった。本発明の方法によれば、必要な素子特性に応じて任意のドーピング深さおよびドーピング濃度が可能であり、例えばドーピング深さ0.15μm、ドーピング濃度0.5%を容易に得ることができる。

【0023】p型ドーピングSi薄膜の形成も同様に行える。ただしこの場合は、ターゲット8bとしてB含有ターゲットを用いる。p型ドーパントをBとする場合、B含有ターゲット8bとして、SiB<sub>4</sub>、SiB<sub>6</sub>を用いることができる。B含有ターゲット8bにレーザーが照射されると、Si-B結合はレーザーの高いエネルギーにより切断され、BおよびSiが原子、分子あるいはイオンとして一緒に放出される。Bはドーパントとして、またSiはSiターゲット8aから放出されるSiと共に、いずれも薄膜形成材料となる。

【0024】〔実施例2〕本発明により、図2の光学系を備えた図1のレーザーアブレーション成膜装置15を用い、図3に示すSiのpin構造を持つSi薄膜型太陽電池30を作製する例を説明する。透明ガラス基板31上に、レーザーアブレーション法によりSnO<sub>2</sub>の透明電極32（厚さ3000Å）を形成する。これはSnO<sub>2</sub>ターゲットを用いて行う。透明電極32は、SnO<sub>2</sub>の代わりにITO（Indium Tin Oxide）等で形成してもよい。透明電極32は、レーザーアブレーション法の代わりに、真空蒸着やスパッタリング等の方法により形成してもよい。レーザーアブレーション法により形成すると、透明電極32を形成した後、成膜装置外へ取り出

成膜装置外での汚染に配慮する必要がなく、また取り出し／搬送／装入の工程も不要である。

【0025】SnO<sub>2</sub>透明電極32上にBドーピング型Si層33を厚さ100Åに形成する。これは、Siターゲット8aとSiB<sub>4</sub>等のB含有ターゲット8bを並置し、各ターゲットにレーザービームを交互に照射することにより行う。Bドーピング型Si層33上にノンドーピングのSi層34を厚さ5000Åに形成する。これはSiターゲット8aのみをレーザー照射することにより行う。

【0026】ノンドーピングSi層34上にPドーピング型Si層35を厚さ200Åに形成する。これは、Siターゲット8aとP<sub>3</sub>N<sub>5</sub>等のP含有ターゲット8bを並置し、各ターゲットにレーザービームを交互に照射することにより行う。Pドーピング型Si層35上にAl電極36を厚さ3000Åに形成する。Al電極36は、前記のSnO<sub>2</sub>透明電極32と同様に、レーザーアブレーション法に代えて真空蒸着やスパッタリング等により形成してもよい。

【0027】従来のpin型アモルファスSi太陽電池の場合は、シランガス、フォスフィンガス、ジボランガス等を用いたプラズマCVDによる製法が一般的であった。しかし前述のように、このような従来法では、p層、n層のドーピング濃度を高くすることは原理的に限界があった。本発明の方法によれば、上記のようにSiターゲットとドーパント含有ターゲットとを用いたレーザーアブレーション法により、容易に高濃度ドーピングを実現することができる。

【0028】その上、従来のプラズマCVDによる製法では、膜中への水素の混入が不可避免的に起こるため、光劣化が生じ易い等の欠点があった。本発明の方法によれば、水素を含まないドーパント元素単体またはP<sub>3</sub>N<sub>5</sub>やSiB<sub>4</sub>等のドーパント元素化合物をターゲットとして用い、高真空中でレーザーアブレーション法により成膜するので、膜中への水素混入が起こることがない。

【0029】なお、上記説明では省略したが、表面反射防止のためにSiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、MgO等の反射防止膜を形成することができるし、選択的エッチングによるピラミッド型テクスチャーの形成を行うことができることは勿論である。以下の実施例における各構造についても同様である。

【0030】〔実施例3〕本発明により、図2の光学系を備えた図1のレーザーアブレーション成膜装置15を用い、図4に示すように電極を全て基板の同じ側に設けた構造のSi薄膜型太陽電池40を作製する例を説明する。ガラスあるいはアルミナセラミックス等の基板41上に、レーザーアブレーション、スパッタリング、真空蒸着等によりSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>x</sub>等のバッファ層42を形成する。バッファ層42を設けたことにより、基板

粒径を拡大して、良好な特性を確保する。

【0031】その上に、レーザーアブレーション法によりノンドープのSi層43を厚さ5 $\mu$ mに形成する。ノンドープSi層43の上面をステンレス板等により一部マスキングし、マスキングされない露出面上に、Pドープn型Si層44を厚さ2000Åに形成する。これは、Siターゲット8aとP<sub>3</sub>N<sub>5</sub>等のP含有ターゲット8bを並置し、各ターゲットにレーザービームを交互に照射することにより行う。

【0032】上記のマスキングをした状態で、n型Si層44上にSnO<sub>2</sub>あるいはITO等の透明電極45（厚さ3000Å）を形成する。これはSnO<sub>2</sub>ターゲットあるいはITOターゲットにレーザービーム照射することにより行う。透明電極45は、真空蒸着やスパッタリング等の方法により形成してもよい。上記マスキングを除去し、その代わりに、n型Si層44および透明電極45の形成領域を含めノンドープSi層43の一部を残してマスキングし、マスキングされないSi層43の露出面上に、レーザーアブレーション等によりAl電極46を形成する。

【0033】〔実施例4〕本発明により、図2の光学系を備えた図1のレーザーアブレーション成膜装置15を用いて、図5に示す構造のSi薄膜型太陽電池50を作製する例を説明する。図5の太陽電池50は、p型Siウェハ53上に本発明により高濃度n<sup>++</sup>型ドープSi薄膜54を形成し、その上に表面集電電極としてTi/Pd/Agの微細電極55を形成したものである。p型Siウェハ53の裏面には内層のAl層52と外層のAg層51とからなるAl/Ag電極を形成してある。Al層52の拡散処理を施すことにより、p型Siウェハ53とAl層52との界面にp<sup>+</sup>層を形成してある。

【0034】従来の単結晶Si太陽電池において、pn接合の形成は、p型Si基板にP（燐）を拡散させるか、あるいはn型Si基板にBを拡散させることにより行っていた。n<sup>++</sup>層の形成はp型Siウェハ上へのPOCl<sub>3</sub>を用いたP蒸気拡散により行っていたため、Pドープの高濃度化には限界があった。本発明によれば、SiターゲットとP含有ターゲットとを用いたレーザーアブレーション法により高濃度n<sup>++</sup>層を容易に形成することができる。

【0035】更に、従来法では基板自体に含まれているドーパントと新たにドーパされるドーパントとで相殺作用が働くために、高効率太陽電池に要求される浅くて高濃度のドーパが原理的に困難であった。本発明によれば、このようなドーパント同士の相殺作用がないため、浅くて高濃度のドーパが可能になる。また、従来は電極直下にn<sup>++</sup>層を形成して電極と基板Siとの界面の制御を行っていたが、本発明によれば、本実施例に示したようにこの界面制御をより効果的に行うことができる。

合を説明したが、n型Siウェハを用いた場合も、SiターゲットとB等のp型ドーパント含有ターゲットへのレーザー照射にて高濃度ドーパ層を形成することにより、図5と同様の構造を作製することができる。なお、図5に示した構造の他、例えばマスクを用いて高濃度ドーパ領域と非ドーパ領域とを選択的に形成することにより、電極直下のみドーパント濃度が高いSi薄膜を形成することができる。

【0037】〔実施例5〕Si薄膜型太陽電池において、本発明の方法によりSi薄膜中のドーパント濃度を制御することによりSi薄膜のバンドギャップを制御する例を説明する。図6に示したSi薄膜型太陽電池60は、ステンレス鋼基板61上に、Ti層62、Ag層63、ZnO層64、n層65、傾斜濃度ドーパSi薄膜66、p/i層（バッファ層）67、p層68、およびITO透明電極層69を有する。

【0038】傾斜濃度ドーパSi薄膜66は、ドーパ濃度を膜厚方向に連続的に変えてあり、これにより例えば図7に示すようにバンドギャップが膜厚方向に連続的に変わるようにバンドギャップ制御される。従来、バンドギャップ制御した太陽電池を作製する方法として、例えばアモルファスSiのバンドギャップを制御するためにSiと同じ4族元素であるC（炭素）やGe（ゲルマニウム）を添加し、膜厚方向に連続的に組成比を変える方法が行われていた。そのために、Si源としてのシラン系ガスと、C源として炭化水素系ガスあるいはGe源としてゲルマン系ガスとの混合ガスを用いたCVDを行っていた。この場合、広い波長範囲の光吸収領域を得るには、バンドギャップ制御したセルを積層したタンデム構造を取らざるを得なかった。

【0039】本発明によれば、Siターゲットとドーパント含有ターゲットとにレーザー照射する際に、各ターゲットへの照射時間および／または照射時期を変えることにより、成膜されるSi薄膜の膜厚方向のドーパント濃度を連続的に変えることで、Si薄膜のバンドギャップを膜厚方向に連続的に変えるバンドギャップ制御を容易に行うことができる。したがって、従来行っていたCやGe等の添加元素の濃度制御のための原料ガス流量の精密制御を行う必要がない。

【0040】また、従来のようにタンデム構造にするのと、一般に積層数が多いほど製造工程数が増え添加物量も増えるため、製造工程が複雑になって製造コストが高くなるばかりでなく、膜質も悪くなってしまい、結果的には積層したことで期待するほどには実際の変換効率が向上しないという問題があった。本発明によれば、単層でありながら容易にバンドギャップを広範囲に制御できるので、このような従来の問題が生ずることなく、低コストで高効率の薄膜型太陽電池を作製することができるという大きな利点がある。

るものではなく、積層に伴う製造コスト増加や膜質低下が無視できる場合には、タンデム構造を採用することにより更に変換効率を高めることもできることは言うまでもない。本発明によりタンデム構造を形成した例を図8に示す。薄膜型太陽電池80は、図6の傾斜濃度ドープSi層66と、下層のn層65と、上層のp/i層67およびp層68とから成る構造単位を3単位積層し、最上層にITO透明電極層69を形成したタンデム構造である。ここで、図8に示した上、中、下の3個の傾斜濃度ドープSi層66について、バンドギャップの大きさを大、中、小の関係にすることができる。

【0042】〔実施例6〕既に説明したように、本発明の方法においては、半導体ターゲットおよびドーパント含有ターゲットにレーザービームを交互照射または同時照射して各ターゲットへのレーザー照射時間を制御することにより任意のドープ濃度を得ることができる。化合物半導体薄膜を形成するために、半導体ターゲットとして複数の半導体成分含有ターゲットを用いる場合には、この複数の半導体成分含有ターゲットについても交互照射または同時照射による照射時間の制御により任意の組成を得ることができる。

【0043】各ターゲットへの照射時間の制御は、ターゲットとレーザービームとを相対的に移動させることにより行える。具体的には、既に図2を参照して説明したようにレーザービームをスキャンさせるか、あるいは各ターゲットを回転または移動させる。図9に、複数のターゲットへのレーザービームを交互に照射するために、ターゲットを回転または移動させる装置の構造例を示す。

【0044】図9(a)の例では、固定されたレーザービーム91に対して、4個の異種ターゲット92a、92b、92c、92dを円板状ターゲットホルダー93上にターゲット間を離間させて配置し、矢印方向へ回転させることにより、各ターゲットを順次交互に照射する。各ターゲットは、例えばSドープn型InGaAs薄膜を形成する場合、Inターゲット92a、Gaターゲット92b、Asターゲット92c、Sターゲット92dとすることができる。この装置では、異種ターゲット間にホルダーが露出しているため、連続発振のレーザーは適当でない。ホルダー露出部分がレーザービームと出会う位置に来たときにはレーザー発振を停止する必要がある。そのためには、パルスレーザー、ターゲットホルダーを回転させるパルスモーター、パルスコントローラーおよびコンピュータを組み合わせ用い、ターゲットホルダーの回転とレーザー発振のタイミングを制御する必要がある。

【0045】図9(b)の例では、3個の異種ターゲット92a、92b、92c同士を離間させずに隣接させてターゲットホルダー93上に配置してあるので、ターゲ

の回転とレーザー発振のタイミングの制御は不要であり、連続発振レーザーも用いることができる。図9(c)の例では、正方形のターゲットホルダー93上に、9個の異種ホルダー92a~92iを相互に離間させず隣接させて配置し、ホルダー93をxy方向へ移動させることにより、9個のうちの任意のターゲットに任意の時間だけ照射できる。移動途中で照射不要のターゲットがあればスキップするようにxy移動とレーザー発振を制御する。

【0046】図9(a)~(c)のいずれの場合も、形成する薄膜のドープ濃度および組成およびそれらの膜厚方向分布(濃度勾配、組成勾配)に応じて、各ターゲットへの照射順序と照射時間とを予め設定したプログラムによってコンピュータ制御することが望ましい。

【0047】〔実施例7〕図10に、複数のターゲットに同時にレーザービームを照射するための装置の例を示す。図示した装置においては、入射したレーザービーム101をビームスプリッター103により2つのレーザービーム101aと101bに分岐させ、ビーム101aはスプリッター103から反射ミラー104を介し、ビーム101bはスプリッター103から直接、それぞれ異種のターゲット102aと102bに同時に照射する。図には2種類のターゲットを用いる場合を示したが、3種類以上のターゲットを用いる場合も同様に同時照射することができる。

【0048】複数のターゲットに同時照射する場合、形成される薄膜の組成はレーザービーム照射により各ターゲット材料から放出される物質の量に依存する。望みの組成に制御するには、分岐後のレーザービームの光路に光スイッチやチョッパーを設けて、必要な組成比に応じて光路を遮断する時間を制御する。なお、既に説明したように半導体ターゲットとして化合物ターゲットまたは混合物ターゲットを用いる場合は、形成する薄膜の組成と同じ組成または混合比率のターゲットを予め用意し、このターゲットに単一のレーザービームを照射する。

【0049】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、半導体ターゲットおよびドーパント含有ターゲットにレーザービームを照射することにより、従来の技術では得られなかった、高効率の太陽電池に必要な浅くて高濃度のドープ層を構成する半導体薄膜を形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明により高濃度にドープされた半導体薄膜を形成するためのレーザーアブレーション成膜装置の基本構成を示す断面図である。

【図2】図2は、本発明により各ターゲットへのレーザービーム照射の時間および時期を制御するための光学系

【図３】図３は、本発明により作製したＳｉのｐｉｎ構造を持つ太陽電池を示す断面図である。

【図４】図４は、本発明により作製した基板の同じ側に各電極を設けた構造の太陽電池を示す断面図である。

【図５】図５は、本発明により作製した、表面集電電極としての微細電極を有する太陽電池を示す断面図である。

【図６】図６は、本発明により形成した傾斜濃度ドーブＳｉ薄膜を有する太陽電池を示す断面図である。

【図７】図７は、図６の傾斜濃度ドーブにより得られるバンドギャップを示す模式図である。

【図８】図８は、本発明により図６の傾斜濃度ドーブＳｉ層を含む構造単位を３単位積層したタンデム構造の太陽電池を示す断面図である。

【図９】図９は、本発明により複数個のターゲットへのレーザービームを交互に照射するために、ターゲットを回転または移動させる装置の例を示す模式図である。

【図１０】図１０は、本発明により複数個のターゲットに同時にレーザービームを照射するための装置の例を示す模式図である。

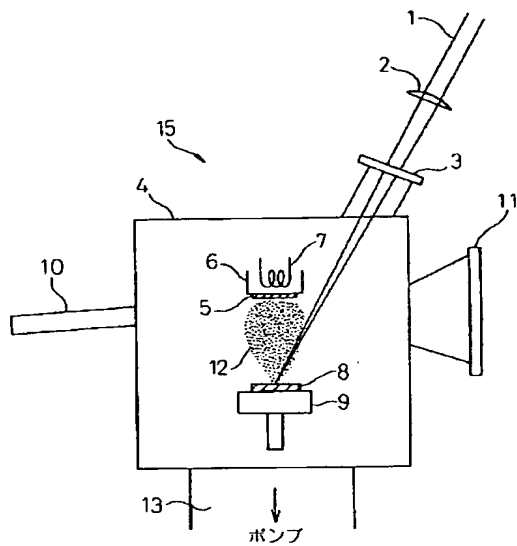
#### 【符号の説明】

１…パルスレーザービーム  
２…レンズ系  
３…レーザービーム導入ポート  
４…真空チャンバ  
５…基板  
６…基板ホルダー  
７…内蔵ヒーター  
８…ターゲット  
８ａ…Ｓｉターゲット  
８ｂ…Ｐ含有ターゲットまたはＢ含有ターゲット  
９…ターゲットホルダー  
１０，１１…ＲＨＥＥＤ（反射高エネルギー電子回折）装置  
１２…ターゲット８からの放出物のブルーム  
１３…排気ポート  
１５…レーザーアブレーション成膜装置  
２１…レーザー光発生源  
Ｌ０，Ｌ１，Ｌ２…レーザー光  
２２…コリメータレンズ  
２３…シリンドリカルレンズ  
２４…反射ミラー

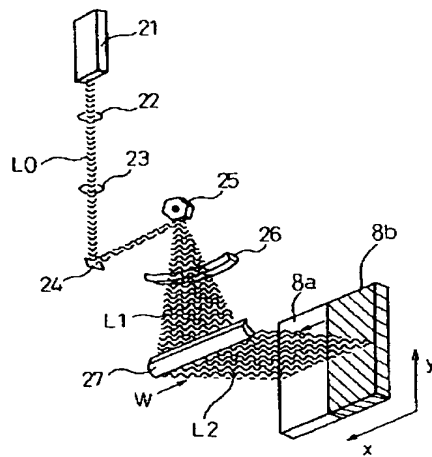
２５…ポリゴンミラー  
２６… $f\theta$ レンズ  
２７…シリンドリカルレンズ  
３０…Ｓｉ薄膜型太陽電池  
３１…透明ガラス基板  
３２… $\text{SnO}_2$  透明電極  
３３…Ｂドーブｐ型Ｓｉ層  
３４…ノンドーブＳｉ層  
３５…Ｐドーブｎ型Ｓｉ層  
３６…Ａｌ電極  
４０…Ｓｉ薄膜型太陽電池  
４１…ガラスあるいはアルミナセラミックス等の基板  
４２… $\text{Si}_3\text{N}_4$ ／ $\text{SiO}_x$ 等のバッファ層  
４３…ノンドーブＳｉ層  
４４…Ｐドーブｎ型Ｓｉ層  
４５… $\text{SnO}_2$ あるいはＩＴＯ等の透明電極  
４６…Ａｌ電極  
５０…Ｓｉ薄膜型太陽電池  
５１…Ａｇ層  
５２…Ａｌ層  
５３…ｐ型Ｓｉウェハ  
５４…高濃度 $n^{++}$ 型ドーブＳｉ薄膜  
５５…Ｔｉ／Ｐｄ／Ａｇの微細電極（表面集電電極）  
６０…Ｓｉ薄膜型太陽電池  
６１…ステンレス鋼基板  
６２…Ｔｉ層  
６３…Ａｇ層６３  
６４… $\text{ZnO}$ 層  
６５…ｎ層  
６６…傾斜濃度ドーブＳｉ薄膜  
６７…ｐ／ｉ層（バッファ層）  
６８…ｐ層  
６９…ＩＴＯ透明電極層  
９１…レーザービーム  
９２ａ，９２ｂ，９２ｃ，９２ｄ，９２ｅ，９２ｆ，９  
２ｇ，９２ｈ，９２ｉ…異種ターゲット  
９３…ターゲットホルダー  
１０１…入射レーザービーム  
１０１ａ，１０１ｂ…分岐後のレーザービーム  
１０２ａ，１０２ｂ…異種ターゲット  
１０３…ビームスプリッター  
１０４…反射ミラー



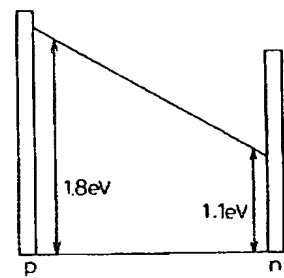
【図1】



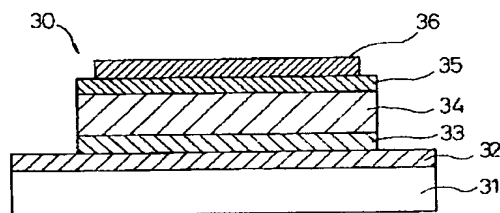
【図2】



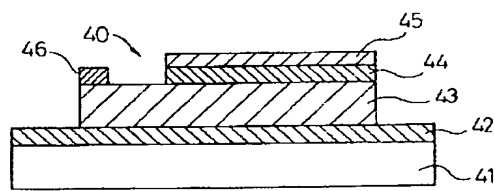
【図7】



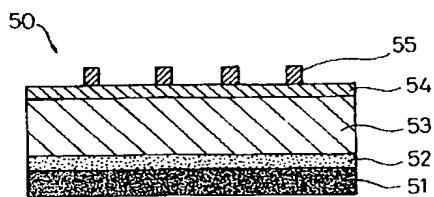
【図3】



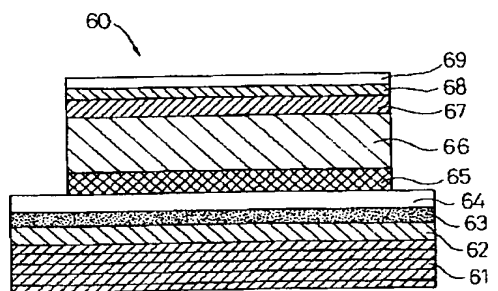
【図4】



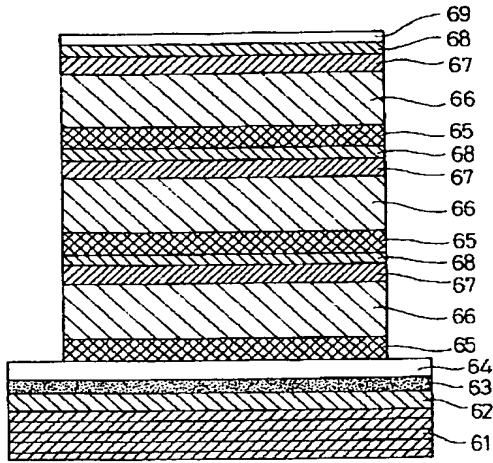
【図5】



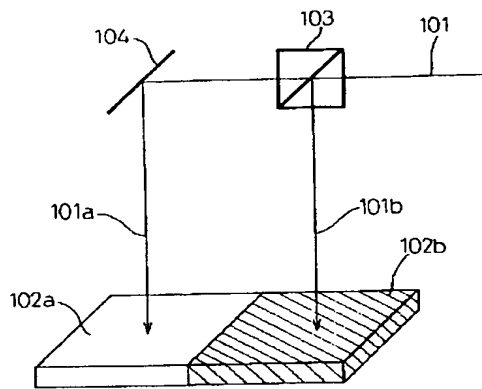
【図6】



【図8】



【図10】



【図9】

